

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-335343

(43)Date of publication of application : 04.12.2001

(51)Int.Cl.

C03C 17/245
B01D 53/86
B01J 21/06
B01J 35/02
C23C 14/08
C23C 16/40

(21)Application number : 2000-151203

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 23.05.2000

(72)Inventor : YAMAGUCHI YOSHIKAZU

(54) GLASS WITH PHOTOCATALYTIC FILM AND ITS PROCUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To allow an anatase titanium oxide film to sufficiently exhibit its photocatalytic activity.

SOLUTION: A photocatalytic film made of anatase titanium oxide is formed on a glass substrate with a smooth surface, the center line average surface roughness Ra of the film is 5-40 nm, and an average particle size Dav of the anatase titanium oxide is 20-200 nm. A production method of the glass with a photocatalytic film is to be described.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-335343
(P2001-335343A)

(43) 公開日 平成13年12月4日 (2001.12.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 3 C 17/245		C 0 3 C 17/245	A 4 D 0 4 8
			Z 4 G 0 5 9
B 0 1 D 53/86		B 0 1 J 21/06	A 4 G 0 6 9
B 0 1 J 21/06		35/02	J 4 K 0 2 9
35/02		C 2 3 C 14/08	E 4 K 0 3 0
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-151203(P2000-151203)

(22) 出願日 平成12年5月23日 (2000.5.23)

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 山口 慶和

三重県松阪市大町1510番地 セントラル

硝子株式会社生産技術研究所内

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒膜付きガラスおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アナターゼ型酸化チタン膜の光触媒活性を充分に発揮させる。

【解決手段】 平滑表面を有するガラス基体上にアナターゼ型酸化チタンよりなる光触媒膜を形成してなり、膜表面の中心線平均粗さRaが5～40nm、アナターゼ型酸化チタンの平均粒径Davが20～200nmであること、およびその光触媒膜付きガラスの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】平滑なガラス基体上にアナターゼ型酸化チタンよりなる膜を形成してなり、膜表面の中心線平均粗さRaが5～40nm、アナターゼ型酸化チタンの平均粒径Davが20～200nmであることを特徴とする光触媒膜付きガラス。

【請求項2】請求項1記載の光触媒膜付きガラスを製造する方法であり、PVD法におけるチタントargetからのスパッタリングにより、または熱スプレー法におけるチタン化合物を含む液のスプレーにより、夫々ガラス基体上に酸化チタン膜を形成し、それら酸化チタン膜付きガラスを更に450～650℃、20～60分加熱することにより前記酸化チタン膜をアナターゼ型酸化チタン膜と為すことを特徴とする光触媒膜付きガラスの製造方法。

【請求項3】常圧CVD法によるCVDガスをガラス基体上に吐出することにより請求項1記載の光触媒膜付きガラスを製造する方法であり、チタン源を含む成膜原料ガスの濃度を 10^{-4} mol以下/キャリアーガス1Lに調製したCVDガスを、450～650℃に加熱したガラス基体の走行方向に配した2段ないしそれ以上の複数段ノズルより吐出することを特徴とする光触媒膜付きガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平滑表面を有するガラス基体上に、アナターゼ型酸化チタンよりなる膜、すなわちアナターゼ型酸化チタンの光触媒活性による親水・防曇性、付着有機物の分解・防汚性を付与する膜（光触媒膜という）を施してなり、特にアナターゼ型酸化チタンの光触媒機能を十分に活かした光触媒膜付きガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】特開平9-328336号公報には、平均粒径が100nm未満のTiO₂微粒子を有し、膜の耐久性を増大する成分を含む特定成分組成物を基材に塗布し、熱処理した光触媒活性を有する被膜が、また、特開平11-262669号公報には、Tiアルコキシドの加水分解物および平均粒径100nm以下のアナターゼ型TiO₂微粒子を含有させた光触媒コーティング液、およびこの光触媒コーティング液を用いて、耐熱性基板上に塗布、焼成させて形成した光触媒膜を有するコーティング基材が開示されている。

【0003】あるいは、特開平10-259320号公報には、一次粒子の平均粒径0.01μm～0.1μmの超微粒子酸化チタン系複合酸化物と、有機溶媒と、β-ジケトン、カップリング剤およびシリカゾルからなる光触媒塗料が、また、特開平11-323195号公報には、平均粒径1～100nm、好ましくは1～50nmの光触媒性金属酸化物粒子と、香料、難分解性結着剤、水溶性溶媒および水とからなる混合溶媒とを適宜割合で含む光触媒性コーティング組成物が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】概してアナターゼ型酸化チタンよりなる光触媒粒子がある粒径範囲にある場合に、光触媒活性を良好に発揮でき、より粗大であると面平滑性を損ない、透明度が低下し、また、膜強度が低下する。他方光触媒粒子が微細に過ぎると光触媒活性が低下し、粒子の均一分散性が損なわれ、却って膜強度が低下し易いことがいえる。

【0005】本発明者らが鋭意試験、検討した結果によれば、きわめて重要なことは、前記光触媒粒子が光（励起光）を受けるべく、膜表面に十分に露呈していること、前記膜表面は、光（励起光）との接触面積（受光面積）を可及的に増大すべく、表面積をある程度大きくすることが肝要であることが分かった。

【0006】先に挙げた先行技術は、いずれも光触媒粒子とそれを囲包するバインダー成分からなる塗布膜からなるものであって、光触媒粒子を膜表面に十分に露呈させること、表面粗さを所定の粗さに調整するのが困難である。

【0007】また、先の特開平9-328336号公報には、光触媒粒子が微粒子であるほど微粒子間の隙間が細孔形成され、膜の表面積が増大し、触媒活性が高くなることが記載されているが、実際には光触媒粒子が微細に過ぎると光触媒活性が低下し、また介在成分が存在することから、単に微細粒子を採用することは、膜の表面積を増大することとは密接な関係があるとはいえない。

【0008】本発明は、光触媒膜を構成するアナターゼ型酸化チタンを適度な粒径範囲としたこと、それに伴い光触媒膜の表面積を増大したことにより、光触媒膜の光触媒活性を十分に発揮させることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、平滑なガラス基体上にアナターゼ型酸化チタンよりなる膜を形成してなり、膜表面の中心線平均粗さRaが5～40nm、アナターゼ型酸化チタンの平均粒径Davが20～200nmである光触媒膜付きガラスである。

【0010】本発明はまた、前記光触媒膜付きガラスを製造する方法であり、PVD法におけるチタントargetからのスパッタリングにより、または熱スプレー法におけるチタン化合物を含む液のスプレーにより、夫々ガラス基体上に酸化チタン膜を形成し、それら酸化チタン膜付きガラスを更に450～650℃、20～60分加熱することにより前記酸化チタン膜をアナターゼ型酸化チタン膜と為す光触媒膜付きガラスの製造方法である。

【0011】更に本発明は、常圧CVD法によるCVDガスをガラス基体上に吐出することにより前記光触媒膜付きガラスを製造する方法であり、チタン源を含む成膜原料ガスの濃度を 10^{-4} mol以下/キャリアーガス1Lに調製したCVDガスを、450～650℃に加熱したガラス基体の走行方向に配した2段ないしそれ以上の複数段ノズ

ルより吐出することによる光触媒膜付きガラスの製造方法である。

【0012】なお、前記中心線平均粗さは、JIS B 0601に規定されるもので、主として電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)により測定し、規定に則って表したものである。

【0013】

【発明の実施の形態】アナターゼ型酸化チタンは各種光触媒物質のなかでも光触媒活性が高いことは知られているが、本発明においては、更にその機能を充分発揮せしめるために設計工夫したものである。

【0014】基体としては中心線平均粗さRaが2nm以下程度の平滑表面を有するものであって、500～600℃の加熱に耐え得るもの、すなわちガラス基体、特にフロートガラスを適用するものである。

【0015】本発明において、アナターゼ型酸化チタン膜の表面における中心線平均粗さRaを5～50nmの範囲とする。アナターゼ型酸化チタンの光触媒活性を充分に発揮させるためには膜の表面積を増大させ、光(励起光)をより多く受け易くする必要があり、そのためには表面粗さRaを5nm以上とするものである。但し表面粗さを過大とすると、光の照射角度にも起因すると思われる光触媒活性にむらが生じ、例えば有機物による汚れに対しては斑状の汚染むらが残る。勿論表面凹凸が過大であることにより汚れが沈積し易いという不具合もある。また、膜の耐摩耗性が劣る傾向が生ずる。特にガラス基体においては凹凸粗面によるヘーズが増大し、透視性が損なわれる。従って表面粗さRaは最大40nm以下とするものである。より好適には表面粗さRaを10～20nmの範囲とするのが望ましい。

【0016】アナターゼ型酸化チタンの平均粒径は、前記膜表面の中心線平均粗さにも関係するもので、平均粒径Davを20～200nmの範囲とするのがよい。20nm未満であると光触媒活性が不十分であり、他方200nmを越えると、結果として膜の表面粗さを過大とし、先述同様の不具合が生ずる。好適には平均粒径Davを20～100nmの粒径範囲とするのが望ましい。

【0017】アナターゼ型酸化チタン膜の厚みは特定するものではないが、前記膜表面の粗さ、光触媒物質の粒径とも関連し、光触媒活性を充分に発揮するうえで50nm以上の厚みとするのが好ましく、他方500nmを越える高膜厚としても光触媒活性の更なる増大は見込めない。

【0018】前記光触媒膜における所要の膜表面粗さ、粒子径を得る好適な手段としては以下の手段がある。

【0019】ケースI—PVD法、熱スプレー法のケース

スパッタリング法で代表されるような、酸素を含有する減圧雰囲気下でチタターゲットからのスパッタリングによりガラス基板に酸化チタン膜を形成するPVD法の場合、またはチタン化合物を含む液を単に約400～600℃

の加熱ガラス基板にスプレーし、前記チタン化合物の熱分解により酸化チタン膜を形成する熱スプレー法の場合、それらいずれにおいても生成した酸化チタンはアモルファス形態、または微細なアナターゼ型酸化チタンが散在するアモルファスに近い形態であり、表面粗さRaは数nm以下、酸化チタン結晶が生成した場合においても平均粒径Davは高々10nm以下である。

【0020】これを更に450～650℃程度、20～60分程度に加熱、または再加熱することにより、容易に所望の膜表面粗さ、所望粒径のアナターゼ型酸化チタンを得ることができる。なお、熱スプレー法の場合は板ガラス連続製造ラインをそのまま適用でき、例えばフロートガラス製造ラインにおいては、フロート槽から連続して引出された加熱フロートガラス帯に熱スプレー法によりチタン化合物溶液を吹付けて殆どアモルファスの酸化チタン膜を形成し、引き続き徐冷窯上流域にかけて500℃以上に前記所要時間加熱維持するようにすれば、酸化チタンがアナターゼ型酸化チタンに転移し、所望の膜を得ることができる。

【0021】ケースII—常圧CVD法のケース
常圧CVD法においては、所望の膜表面粗さ、および所望のアナターゼ型酸化チタン結晶粒径を得るうえの必須要件として、第一にキャリアガス流量に対する成膜原料ガス濃度を低くしてガス吐出すること、第二にガラス基板走行方向に複数段の吐出ノズルを配置し、基板の走行に従い漸次複数段のノズルよりガス吐出することが重要なファクターであり、成膜原料ガスの濃度を 10^{-4} mol以下/キャリアガス1Lとし、450～650℃に加熱したガラス基板の走行方向に配した2段ないしそれ以上の複数段ノズルよりガス吐出することにより、容易に所望表面粗さ、所望粒径のアナターゼ型酸化チタンを得ることができる。なお、キャリアガスとしては窒素ガス、空気等が採用できる。

【0022】勿論これら製法手段にかかわらず、上記アナターゼ型酸化チタンからなる膜の表面における中心線平均粗さRaを5～50nmの範囲とし、かつアナターゼ型酸化チタンの平均粒径Davを20～200nmの範囲としたものは、本発明の光触媒膜付きガラスの範疇にある。

【0023】なお、本発明においては基体上に直接光触媒膜を形成する以外にも、酸化珪素膜、酸化アルミニウム膜、酸化錫膜その他の下地膜、前記二層以上の下地膜を介して最上層に光触媒物質よりなる膜を形成する場合も含まれる。概してこれらの下地膜は光触媒物質よりなる膜における中心線平均粗さを増大する傾向にあり、所望の粗さを得易くすることができる。以下実施例により本発明を説明する。

【0024】

【実施例A】常圧CVD法のケース

【実施例A-1】

(膜付きガラスの作製) 屈折率1.51、板厚5mm、JIS B

0601に規定される板表面の中心線平均粗さRaが1nm以下のクリアーなソーダ石灰シリカ系フロート板ガラスを準備し、温度約550°Cに加熱した該板ガラス上に、有機チタン化合物からなるガスを吐出して常圧CVD法により酸化チタン膜を形成した。すなわち、チタンテトライソプロポキシドを主原料として、バブリングにより原料ガス吐出量 $6 \times 10^{-4} \text{mol/分}$ 、キャリアガス（空気）量10L/分からなるCVDガス（原料ガス濃度 $6 \times 10^{-5} \text{mol/}$ キャリアガス1L）を調製し、板ガラス搬送速度1m/分、板ガラス走行方向の成膜領域、すなわち吐出ノズル（スリット）を中心とし、その前後の吸引ノズル（スリット）間の間隔を60cmとし、これを1段として、更に板ガラス走行方向に沿って前記同様のガス吐出ノズル（スリット）-吸引ノズル（スリット）の配置を2段、計3段並設し、板ガラスの走行とともに、板ガラス上に夫々のノズル（スリット）からCVDガスを吐出した。なお、特にノズル（スリット）3段による成膜は、所望の高膜厚を得るのは勿論、膜構成粒子径および膜表面粗さを所定の範囲に収めるうえで有効である。

【0025】（膜、および膜付きガラスの各種測定）電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）による表面観察、測定、および分光光度計による分光透過率、反射率測定、それに基づく計算によると、平均膜厚は150nmであり、膜構成粒子（結晶）は殆ど径20~100nmに分布し、平均粒径Davは約60nmであった。また、JIS規格に基づく膜表面の中心線平均粗さRaは15nmであった。なお、X線回折によると膜はアナターゼ型酸化チタンよりなるものである。分光透過率測定による膜付き板ガラスの可視域の透過率は83%と、高い透視性を示す。

【0026】（光触媒機能性<；防汚性>；試験）前記膜付き板ガラスに浸漬法により、引上げ速度1.2mm/秒で1wt%オレイン酸/アセトン溶液を塗布した。塗布乾燥後、光照射前に水を滴下したところ、水滴の接触角は約60~70°である。40Wの昼白色蛍光灯で50cmの距離から光照射し、時間経過とともに水滴の接触角を測定したところ、2.5時間で5°以下と、付着有機物は殆ど分解し、膜表面は親水・防汚性を呈することが判った。

【0027】〔比較例A-1〕

（膜付きガラスの作製）実施例A-1と同様の板ガラス上に、実施例A-1とほぼ同じ条件で、ただしキャリアガス（空気）量10L/分に対し原料ガスの吐出量は実施例A-1の3倍の $1.8 \times 10^{-3} \text{mol/分}$ （原料ガス $1.8 \times 10^{-4} \text{mol/}$ キャリアガス1L）と高濃度のCVDガスとし、かつノズルを1段のみとして、CVD法における通常の1搬送1回成膜により酸化チタン膜を成膜した。

【0028】（膜、および膜付きガラスの各種測定）実施例A-1同様の表面観察、測定、および分光測定、計算によるところの平均膜厚は150nmであり、膜構成粒子（結晶）は殆ど径10~30nmに分布し、平均粒径Davは約20nmであり、膜表面の中心線平均粗さRaは4nmであっ

た。X線回折によると膜はアナターゼ型酸化チタンよりなる。また、分光透過率に基づく膜付き板ガラスの可視光透過率は実施例1とほぼ同じで84%であった。

【0029】（光触媒機能性<；防汚性>；試験）実施例A-1同様にオレイン酸溶液を塗布し、その後昼白色蛍光灯で光照射し、時間経過とともに水滴の接触角を測定したところ、当初60~70°の接触角が5°以下になるまでに24時間必要とし、光触媒活性は実施例A-1に比べかなり劣っていた。

【0030】比較例A-1のごとく、原料ガス濃度を高濃度として1段で成膜したものは、所定の膜表面粗さ、所定の膜構成粒子径を得ることはできず、光触媒活性は劣る。

【0031】〔比較例A-2〕

（膜付きガラスの作製）実施例A-1と同様の板ガラス上に、実施例A-1とほぼ同じ条件で、ただし1段ノズルのみによる通常の1搬送1回成膜とし、これを繰り返し3回搬送して計3回成膜、積層することにより酸化チタン膜を成膜した。

【0032】（膜、および膜付きガラスの各種測定）実施例A-1同様の表面観察、測定、および分光測定、計算によるところの平均膜厚は150nmであり、膜構成粒子（結晶）は殆ど径20~50nmに分布し、平均粒径Davは約40nmであり、膜表面の中心線平均粗さRaは3.3nmであった。X線回折によると膜はアナターゼ型酸化チタンよりなる。また、分光透過率に基づく膜付き板ガラスの可視域の透過率は実施例A-1とほぼ同様の83%であった。

【0033】（光触媒機能性<；防汚性>；試験）実施例A-1同様にオレイン酸溶液を塗布し、その後昼白色蛍光灯で光照射し、時間経過とともに水滴の接触角を測定したところ、当初60~70°の接触角が12時間後でも5°以下にならず、光触媒活性は実施例に比べかなり劣っていた。

【0034】本比較例A-2においては、実施例A-1同様の効果を狙ったものであるが、所望の膜表面粗さ、所望の膜構成粒子径範囲のアナターゼ型酸化チタンを得ることはできず、所望の効果も得られなかった。

【0035】

【実施例B】PVD法、熱スプレー法のケース

〔実施例B-1〕

（膜付きガラスの作製）実施例A-1と同様の板ガラスを準備し、DCマグネトロンスパッタリング法により酸化チタン膜を成膜した。すなわち、板ガラス上に、チタンをターゲットとし、 $1 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{min}$ の酸素5%混入アルゴン雰囲気下で、印加電圧50KW、板ガラス搬送速度1m/min、成膜領域（長さ）2.54mの条件で、DCマグネトロンスパッタリング法により酸化チタン膜を成膜した。なお、前記酸化チタン膜はアモルファス酸化チタンであった。更にこの膜付きガラスを電気炉内にセット

し、ガラス温度550°Cで30分加熱保持し、その後100°C/Hrの条件でゆっくりと冷却して膜形成を完成した。

【0036】（膜、および膜付きガラスの各種測定）実施例A-1同様の表面観察、測定、および分光測定、計算によるところの平均膜厚は200nm、膜構成粒子（結晶）の平均子径 D_{av} は約100nm（殆ど径50~150nmに分布）、膜表面の中心線平均粗さ R_a は20nmであった。X線回折によると膜はアナターゼ型酸化チタンよりなる。分光透過率に基づく膜付き板ガラスの可視域の透過率は83%であった。

【0037】（光触媒機能性<;防汚性>;試験）実施例A-1同様にオレイン酸溶液を塗布し、その後昼白色蛍光灯で光照射し、時間経過とともに水滴の接触角を測定したところ、当初60~70°の接触角が2時間で5°以下と、有機物は殆ど分解し、表面は親水・防汚性を呈することが判った。

【0038】〔実施例B-2〕

（膜付きガラスの作製）実施例A-1と同様の板ガラスを準備し、熱スプレー法により酸化チタン膜を成膜した。すなわち、スプレー用薬液としてチタン化合物としてのジ・プロボキシ・ビス・アセチルアセトナートおよび溶剤としてのジクロルメタンからなるチタン化合物濃度33重量%の溶液を準備した。板ガラスを設定温度600°Cの電気炉にセットし、約10分保持したうえで前記板ガラスを取り出し、直ちにスプレーガンより前記スプレー用薬液を83g/50cm²（ガラスサイズ）の割合で吹付け、一旦冷却して酸化チタン膜を成膜した。膜は殆どアモルファスの酸化チタン膜であった。更にこの膜付きガラスを550°Cで30分加熱し、その後100°C/Hrの条件でゆっくりと冷却して膜形成を完成した。

【0039】（膜、および膜付きガラスの各種測定）実施例A-1同様の表面観察、測定、および分光測定、計算によるところの平均膜厚は70nm、膜構成粒子（結晶）

の平均粒径 D_{av} は約20nm（殆ど径10~40nmに分布）、膜表面の中心線平均粗さ R_a は7nmであった。X線回折によると膜はアナターゼ型酸化チタンよりなる。分光透過率に基づく膜付き板ガラスの可視域の透過率は83%であった。

【0040】（光触媒機能性<;防汚性>;試験）実施例A-1同様にオレイン酸溶液を塗布し、その後昼白色蛍光灯で光照射し、時間経過とともに水滴の接触角を測定したところ、当初60~70°の接触角が4時間で5°以下と、有機物は殆ど分解し、表面は親水・防汚性を呈することが判った。

【0041】〔比較例B-1〕（膜付きガラスの作製）実施例A-1と同様の板ガラスを準備し、該板ガラス上に実施例B-1と全く同じ条件で酸化チタン膜をスパッタリング成膜したが、成膜後に再加熱処理を行わなかった。

【0042】（膜、および付きガラスの各種測定）実施例A-1同様の表面観察、測定、および分光測定、計算によるところの平均膜厚は200nm、膜構成粒子（結晶）の平均粒径 D_{av} は約20nm（殆ど径10~30nmに分布）、膜表面の中心線平均粗さ R_a は2nmであった。膜は殆どアモルファスであり、膜付き板ガラスの可視域の透過率は83%であった。

【0043】（光触媒機能性<;防汚性>;試験）実施例A-1同様にオレイン酸溶液を塗布し、その後昼白色蛍光灯で光照射し、時間経過とともに水滴の接触角を測定したところ、当初60~70°の接触角は殆ど変化せず、光触媒活性は認められなかった。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、アナターゼ型酸化チタンよりなる光触媒膜の表面粗さ、結晶粒径を調整することにより、膜の光触媒活性を増大できるという効果を奏する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C23C 14/08
16/40

識別記号

F I

C23C 16/40
B01D 53/36

テマコード（参考）

J
G

F ターム(参考) 4D048 AA17 AA21 AB03 BA07X
BA07Y BB03 CA06 CC04
EA01
4G059 AC22 EA04 EB01 EB04
4G069 AA03 AA08 BA04A BA04B
BA14A BA14B BA48A BC50A
BC50B BC50C BE06B CA01
CA10 CA11 DA06 EA08 FB02
FB03
4K029 AA09 BA48 BB10 CA06 DC03
DC39 GA01
4K030 AA11 BA46 CA06 CA17 EA06
FA10 JA06 JA10 LA11